

無水マレイン酸-醋酸ビニル共重合体と 溶媒との相互作用

相 田 博*

An Interaction of Maleic Anhydride-Vinylacetate Copolymer with Solvents

Hiroshi AIDA

The infrared spectra of maleic anhydride-vinylacetate copolymer in non-polar solvent such as dioxane and in polar solvent such as N,N-dimethylformamide were measured. In N,N-dimethylformamide the anhydride carbonyl in copolymer showed two absorption bands at lower frequencies rather than those in dioxane. In addition, in N,N-dimethylformamide the anhydride groups in copolymer decreased with time and the amide compounds were formed, but in dioxane little changes with time were observed. These results suggest that N,N-dimethylformamide is a reactive solvent and its strong affinity with copolymer is responsible for an abnormal behavior of viscosity and a coloration phenomenon reported previously.

1 緒 言

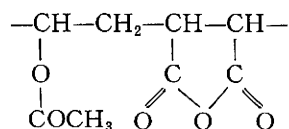
前報¹⁾において無水マレイン酸-醋酸ビニル共重合体を種々の有機溶媒にとりて粘度を測定した。その結果極性の小さい溶媒を用いると還元粘度は濃度に比例して増加するが、極性の大きい溶媒を用いると還元粘度は濃度とともに減少することを見出した。後者の現象は高分子溶液中で形成される二次的構造、毛細管壁への高分子の吸着などによるよりも側鎖の溶媒和によるものと考えられる。

また無水マレイン酸を単量体とした種々の共重合体は塩基性試薬によって紅色に発色する²⁾。上記の異常性を示す溶媒のうち N,N-ジメチルホルムアミドは無水マレイン酸-醋酸ビニル共重合体を溶解し、溶液は紅色に着色する。これら異常粘性や着色現象は共重合体の構造変化に原因するものと考えられる。そこで本報においては赤外吸収スペクトルを測定して分子構造の変化を調べ、これら現象を説明する一助にしようとしたのである。

2 実 験 方 法

試料の無水マレイン酸-醋酸ビニル共重合体および溶媒は前報¹⁾の粘度測定に用いたものと同じである。赤外吸収スペクトルは島津 IR-27 型により、窒素分析はキエルダール法、酸価は電導度滴定により測定した。

無水マレイン酸は 75°C 付近の反応条件で醋酸ビニルとほぼ交互に結合して共重合体を作り、その繰返し単位は次のようになっているといわれている³⁾。



* 助教授

3 実 験 結 果

3.1 共重合体溶液の赤外吸収スペクトル

前述のように無水マレイン酸-醋酸ビニル共重合体 (MAn-VAcと略す) の稀薄溶液の還元粘度は濃度とともに増加する場合と減少する場合とがある。前者の例としてジオキサン溶液, 後者の例として N,N-ジメチルホルムアミド (DFAと略す) 溶液をえらび赤外吸収スペクトルを測定した。その結果を図1および図2に示す。これは標準セルに溶媒を, 試料セルに溶液をいれて測定したもので溶媒の吸収は相殺されていることを確かめている。Ferry ら⁴⁾の研究によると, 無水マレイン酸-スチレン共重合体の波数 1866 cm^{-1} および 1799 cm^{-1} の二つの吸収帯は酸無水物基中の C=O の伸縮振動によるとされている。また共重合体の単量体である無水コハク酸の C=O の伸縮振動は 1865 cm^{-1} および 1782 cm^{-1} 付近にあらわれる⁵⁾。したがって 1860 cm^{-1} および 1785 cm^{-1} 付近の二つの吸収帯は酸無

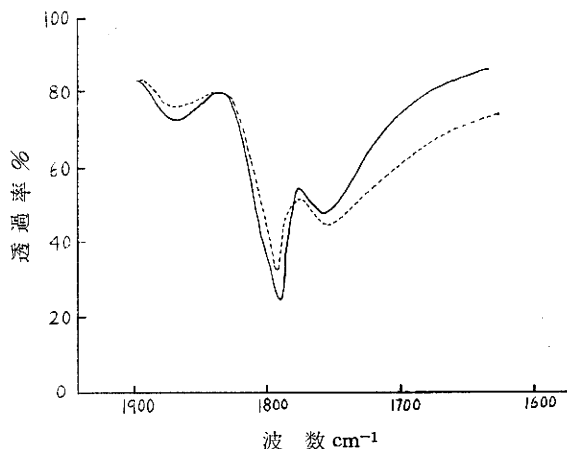
表 1
酸無水物のカルボニルの吸収帯

媒 質	波 数 cm^{-1}
ジオキサン	1865 1787
DFA	1859 1785
KBr	1862 1786

水物の特性吸収と考えられる。ジオキサン溶液および DFA 溶液

における酸無水物のカルボニル吸収帯の波数を表1に示す。表よりジオキサン, DFA いずれの溶液においても共重合体の多くは酸無水物の形で溶解しているが, ジオキサン溶液にくらべて DFA 溶液では吸収帯は短波数へわずかにずれている。これは C=O の結合力が弱められたためであって, DFA はジオキサンより酸無水物基に強い影響をおよぼしていることを示している。

次に MAn-VAc の DFA 溶液は紅色に着色し時間とともに色が濃くなる。これは MAn-VAc と DFA との間に化学反応の生じていることを暗示している。酸無水物吸収帯の時間的変化を測定すると, 図



実験は溶解直後, 破線は5日後の吸収曲線

図1 MAn-VAc の DFA 溶液 32 mg/ml

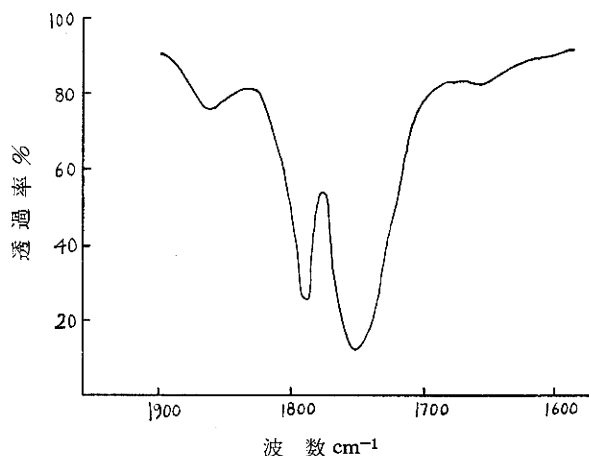


図2 MAn-VAc のジオキサン溶液 31 mg/ml

表2 MAn-VAc の DFA 溶液
33 mg/ml 吸収帯の時間的変化

時間 日	波 数 cm^{-1}	p (t)	初 速 度
1	1860	0.94	-0.06
3	1860	0.83	
5	1858	0.70	
1	1785	0.97	-0.03
3	1786	0.88	
5	1785	0.83	
1	3590	1.00	0.08
3	3530	1.22	
5	3520	1.40	

表3 MAn-VAc のジオキサン溶液
31 mg/ml 吸収帯の時間的変化

時間 日	波 数 cm^{-1}	p (t)	初 速 度
1	1867	0.99	-0.01
3	1867	0.96	
5	1865	0.94	
1	1787	0.99	-0.01
3	1789	0.97	
5	1786	0.95	
1	3490	0.92	0.01
3	3500	1.03	
5	3490	1.08	

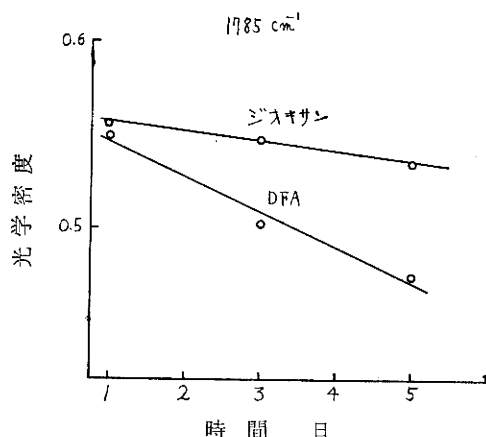


図3 MAn-VAcの吸収帯の時間的变化

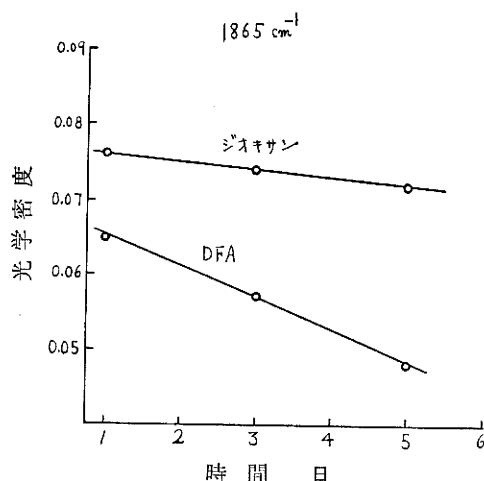


図4 MAn-VAcの吸収帯の時間的变化

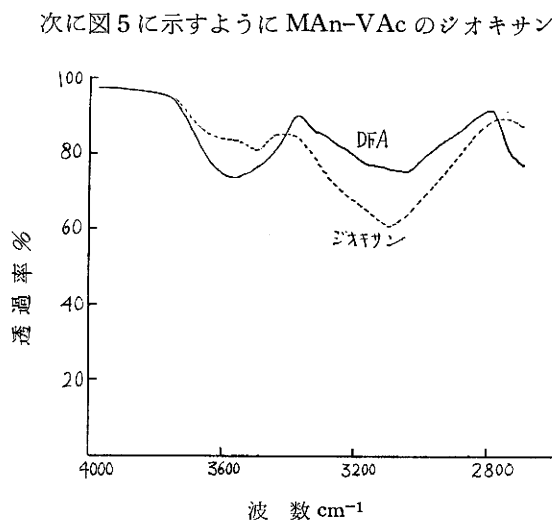


図5 MAn-VAcの吸収スペクトル

3 図4および表2に示すように吸収帯の位置は時間によりずれを生じないが、光学密度は時間とともに減少する。これに対してジオキサン溶液では表3 図3 図4に示すように変化はわずかである。いま Lambert-Beer の法則が成立するとする。

$$\log(I_0/I) = kCd \quad \dots\dots\dots (1)$$

ここに I_0 は入射光の強度、 I は透過光の強度、 C はモル濃度、 d はセルの厚さ、 k は分子吸光係数である。

次に酸無水物基の濃度 C は時間とともに次のように変化するとする。

$$C = C_0 p(t) \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここに C_0 は時刻 $t=0$ における濃度であり、 $t=0$ では $p(t)=1$ とする。

k が時間により変化しないと仮定すると、(1) (2) より次式が得られる。

$$p(t) = \frac{D_t}{D_0} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ここに D_0 および D_t は時刻 0 および t における光学密度である。

(3) 式より $p(t)$ を求め、 $p(t)$ と t の直線部分より初期減少速度 dp/dt を求めると表2および表3に示す値が得られる。これよりジオキサン溶液にくらべ DFA 溶液では酸無水物基の減少が著しいことがわかる。

次に図5に示すように MAn-VAc のジオキサン溶液および DFA 溶液は 3500 cm^{-1} 付近に吸収をもつ。カルボキシル基の自由な OH の伸縮振動は 3550 cm^{-1} 付近に、結合した OH のは

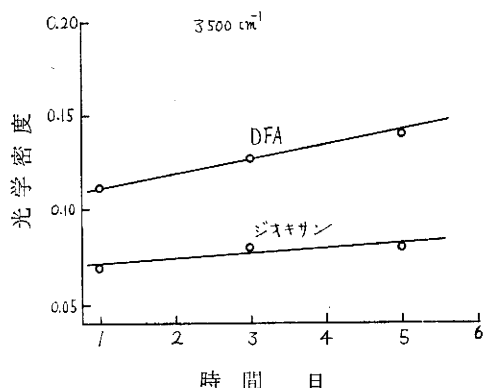


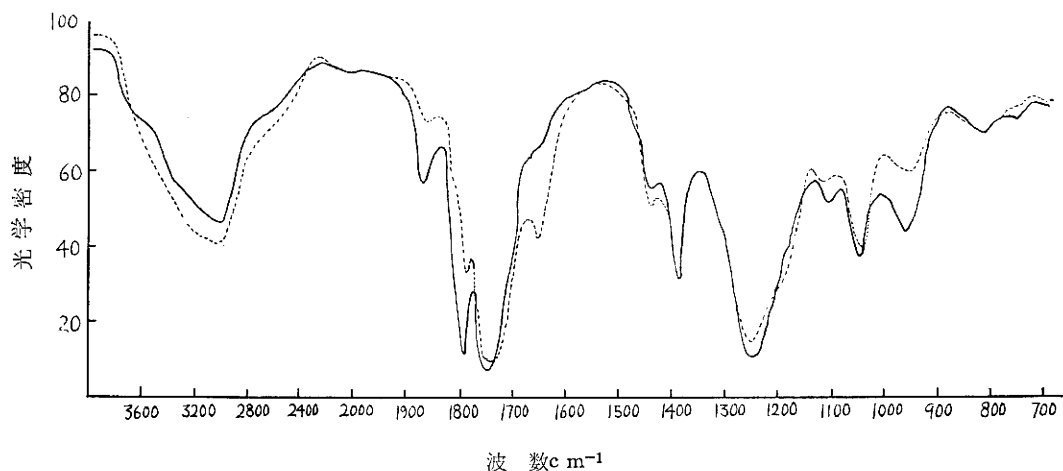
図6 MAn-VAc 吸収帯の時間的变化

3000~2500 cm^{-1} にあらわれる⁶⁾。吸収帯に巾があること、NaClプリズムを用いていることなどより帰属に問題があるが、カルボキシル基によるとすると光学密度は図6に示すようにジオキサンにくらべDFAでは増加する。p(t)とtとの関係より初速度を求めると表2および表3に示す値が得られる。

以上の結果よりジオキサン溶液にくらべてDFA溶液では酸無水物基の減少にともないカルボキシル基の増大する傾向のあることがわかる。

3.2 着色共重合体の赤外吸収スペクトル

MAN-VAcにDFAを加えると紅色溶液が出来る。4日間室温で放置したのち溶液を過剰の石油エーテル中に注入すると紅色沈澱が分離する。これをアセトンおよび石油エーテルで4回再溶解、再沈澱したのち室温で7日間減圧乾燥すると、うす紅色に着色した物質が得られる。これを着色共重合体と名づけることにする。KBr錠剤法により得られた赤外吸収スペクトルを図7および表4に



実線は試料共重合体、破線は着色共重合体

図7 試料共重合体および着色共重合体の赤外吸収スペクトル 1mg/200 mg KBr

表4 試料および着色共重合体の赤外吸収スペクトル

試料共重合体 波数 cm^{-1}	着色共重合体 波数 cm^{-1}	備 考
3000 (s)	2950 (s)	着色体増加
2650 (vw)	2650 (vw)	着色体増加
1860 (m)	1860 (w)	着色体減
1780 (s)	1780 (w)	着色体減
1740 (s)	1740 (s)	やや着色体減
	1640 (m)	
1430 (m)	1430 (vw)	差なし
1380 (s)	1380 (s)	差なし
1240 (s)	1240 (s)	着色体やや減
1100 (w)	1110 (w)	差なし
1040 (s)	1040 (s)	着色体やや減
950 (m)	950 (m)	着色体やや減
810 (w)	810 (w)	差なし
	670 (w)	

s: strong, w: weak, m: mediumの略である

cm^{-1} および 1030 cm^{-1} の強い吸収帯である¹⁰⁾。試料にくらべて着色共重合体では 1380 cm^{-1} および 1030 cm^{-1} の吸収帯にやや減少の傾向がみられる。これは醋酸基にわずかではあるが変化の生じて

示す。試料と着色共重合体の著しい相違は酸無水物基が減少して、 1640 cm^{-1} 付近に新しい吸収帯があらわれる点である。この新しい吸収帯はアミド化合物あるいは二重結合の生成によると考えられる。(後述)

醋酸基については $\text{C}=\text{O}$ の伸縮振動が 1740 cm^{-1} に、 CH_2 および CH_3 の変角振動の重ね合せが 1430 cm^{-1} に、 CH_3 の対称変角振動が 1380 cm^{-1} に、 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ の振動が 1240 cm^{-1} および 1030 cm^{-1} に強い吸収帯となってあらわれる⁷⁾。このうち 1710 cm^{-1} 、 1430 cm^{-1} 、 1300 cm^{-1} および 1200 cm^{-1} 付近の吸収はカルボン酸の $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{O}-$ の伸縮あるいは OH の変角により⁸⁾、また環状酸無水物の $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ によっても生ずる⁹⁾。したがって醋酸基の特性吸収は 1380

いることを暗示している。

次に 810 cm^{-1} 付近の弱い吸収は三置換エチレン二重結合の CH 面外変角振動によるとみられるが¹¹⁾、試料と着色体との間に著しい相違はない。したがってたとえ二重結合が生成されてもその数は僅小であるといえる。

表5 MAn-VAc および着色共重合体の化学分析

る。

3.3 化学分析

試料および着色共重合体について窒素含有量および酸価を測定した。その結果を表5に

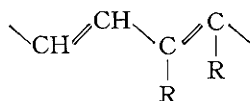
	窒素含有量 %	酸 価		組 成			
		水溶液	エタノール液	無水マレイン酸 モル%	マレイン酸 モル%	醋酸ビニル モル%	アミド化合物 モル%
試料共重合体	0	510	292	0.39	0.07	0.63	0
着色共重合体	2.06	471	278	0.34	0.01	0.52	0.14

示す。これより着色共重合体には窒素が含まれ、共重合体に構造変化の生じていることがわかる。

4 考 察

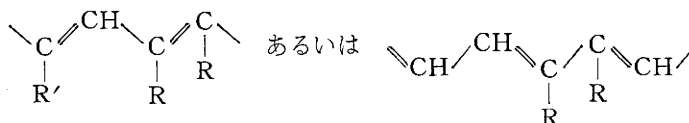
赤外吸収スペクトルよりジオキサン溶液にくらべ DFA 溶液では共重合体の酸無水物基が減少して 1640 cm^{-1} に新しい吸収帯の生ずることが判明した。千葉、米沢両氏²⁾は MAn-VAc にアミン類を作用させると $-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{C}-$ の共役二重結合が生ずると報告している。そこでまず MAn-VAc より生ずる共役系を考えると

(1) 二置換エチレンと四置換エチレンの共役系



ビタミンAやカロチノイドのように二置換エチレンと三置換エチレンの共役系では共役効果は弱く二置換エチレンの吸収とあまり変わらない位置に共役系の吸収があらわれるとされている¹²⁾。これより類推すると二置換エチレンと四置換エチレンの共役系も共役効果が弱く、トランス型ではCHの面外変角振動が 965 cm^{-1} に、シス型では $740\sim 675\text{ cm}^{-1}$ に吸収があらわれる筈である¹¹⁾。しかし着色共重合にはその位置に新しい吸収帯がない。したがってこの構造は生じていないものといえる。

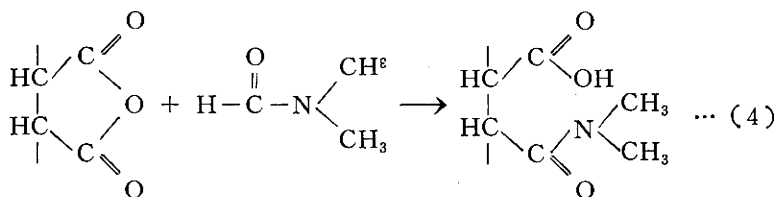
(2) 三置換エチレンと四置換エチレンの共役あるいは三置換エチレンの共役系



共役効果は弱いとみられるので三置換エチレンの CH 面外変角振動が $840\sim 790\text{ cm}^{-1}$ にあらわれるべきである¹¹⁾。 810 cm^{-1} の弱い吸収がそれに相当するが、試料と着色共重合体との間で著しい相違がみられない。したがってたとえ共役系が形成されたとしてもその数は僅小であるといえる。

次に 1640 cm^{-1} 付近の新しい吸収帯であるが、この付近に吸収を示すのは二重結合をもつ化合物¹¹⁾およびアミド化合物などである。 $\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{N}-\text{R}'$ のカルボニルの吸収帯(アミド1吸収帯)は第三級アミドでは $1670\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ にあらわれる¹³⁾。前述のように $\text{C}=\text{C}$ 二重結合の生成が僅小であるので、 1640 cm^{-1} の新しい吸収帯はアミド化合物の生成によると考えられる。

以上の結果により MAn-VAc が DFA に溶解するとき次の反応が初期に生ずるものと考えられる。



次に酸価，窒素含有量より MAn-VAc の変化を考察する。MAn-VAc は水に溶けて二塩基酸の共重合体となり，エタノールに溶けてモノエステルになる¹⁴⁾。したがってエタノール溶液の酸価は水溶液の 1/2 となるはずであるが表 5 に示すように 1/2 より大である。これは試料に二塩基酸が若干含まれているためと考えられる。いま試料は無水マレイン酸，マレイン酸，醋酸ビニルに相当する三部分よりなり室温低濃度アルカリによって醋酸基は変化しないと仮定すると，酸価より三部分の割合を求めることが出来る。すなわち試料 1g 中の無水マレイン酸，マレイン酸，醋酸ビニルの g 数を x, y, z ，とすると次式が得られる。

$$x = \frac{98}{56} \frac{\text{AV(水)} - \text{AV(エタノール)}}{1000} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$y = \frac{116}{112} \frac{2\text{AV(エタノール)} - \text{AV(水)}}{1000} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$x + y + z = 1 \quad \dots\dots\dots (7)$$

ここに AV(水)，AV(エタノール) は水溶液およびエタノール溶液の酸価である。 x, y, z ，をモル%であらわした値を表 5 に示す。

次に DFA の作用によってアミド化合物 (4) が生成するとする。着色共重合体 1g 中の無水マレイン酸，マレイン酸，醋酸ビニル，アミド化合物の g 数を x', y', z', w' ，とすると次式が得られる。

$$x' = \frac{98}{56} \frac{\text{AV(水)} - \text{AV(エタノール)}}{1000} \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$\frac{112}{116} y' + \frac{56}{143} w' = \frac{2\text{AV(エタノール)} - \text{AV(水)}}{1000} \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$w' = \frac{143}{1400} N \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$x' + y' + z' + w' = 1 \quad \dots\dots\dots (11)$$

ここに N は窒素含有量で，着色共重合体は水およびエタノールによって変化しないものとする。酸価，窒素含有量および上式を用いて得られた x', y', z', w' をモル%であらわした値を表 5 に示す。表より酸無水物，二塩基酸，醋酸基が減少してアミド化合物が生成する。赤外吸収スペクトルの結果と比較すると，酸無水物，アミド化合物については一致しているが，醋酸基およびカルボン酸については必ずしも一致しない。この点はさらに検討を要するが，ジアミド化合物の生成，着色共重合体の不安定な構造（後述）などが一因ではないかと考えられる。

着色共重合体は最初アセトン可溶であるが 3 カ月後には 20% のアセトン不溶部を生じ，アセトン可溶部も最初程着色しなくなる。また着色共重合体を 50°C で 13 日間減圧乾燥すると，もはやアセトンに溶解しても着色しなくなる。さらに着色共重合体の水溶液は退色して無色となる。このように着色共重合体は加水分解され易い不安定な構造をもつと考えられる。

5 結 論

上記の実験結果より MAn-VAc はジオキサンによってはあまり変化をうけないが、DFA によって酸無水物基が減少しアミド化合物が生成する。すなわち DFA は反応性の溶媒であって共重合体との強い親和性が異常粘性，着色現象の一因になっているものと考えられる。

おわりに本研究についてご指導いただいた本学山田正盛教授および赤外吸収スペクトルについて討論いただいた本学鯨井教授に厚く感謝する。なお赤外吸収スペクトルは本学橋谷技官により測定されたものでここに厚く感謝の意を表する次第である。（昭和38年5月高分子学会第12回年次大会（東京）にて一部発表）

引 用 文 献

- 1) 相田 博 福井大学工学部研究報告 **11**, 221 (1963)
- 2) 千葉俊夫, 米沢輝彦 高分子化学 **18**, 357 (1961)
- 3) T. Alfrey, J.J. Bohrer, M. Mark, "Copolymerization" p.39, p.45 (1952)
Interscience Publishers Inc., New York.
山田正盛, 高瀬巖 福井大学工学部研究報告 **7**, 1 (昭和33年)
- 4) J.D. Ferry, D.C. Udy, F.C. Wu, G.E. Heckler, D.B. Fordyce, J. Colloid Sci., **6**, 429 (1951)
- 5) L.J. Bellamy "The Infra-Red Spectra of Complex Molecules" p.128 (1958)
John Wiley & Sons, Inc., New York
- 6) 5) の文献 p.162
- 7) H.W. Thompson, P. Torkington, Trans. Farad. Soc., **41**, 246 (1945)
A. Elliot, E.J. Ambrose, R.B. Temple, J. Chem. Phys., **16**, 877 (1948)
- 8) 5) の文献 p.162
- 9) 5) の文献 p.125
- 10) 中西香爾 "実験化学講座" **1**, p.366 (昭和32年) 丸善
- 11) 水島三一郎, 島内武彦 "赤外線吸収とラマン効果" p.212~227 (昭和34年) 共立社
5) の文献 p.34, 10) の文献 p.354
- 12) 10) の文献 p.357
- 13) 5) の文献 p.213
- 14) 例えば L.F. Fieser, M. Fieser "Advanced Organic Chemistry" p.94, p.392 (s1961)
Reinhold Publishing Corporation

(受理年月日 昭和38年10月4日)